

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 50-29756

④公開日 昭50.(1975) 3. 25

②特願昭 49-26415

②出願日 昭49.(1974) 3. 8

審査請求 未請求 (全15頁)

庁内整理番号

6617 III

⑤日本分類

31 C0

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

A61K 7/06



(200G円)

特 許

願

 第 1 号  
 (特許法第30条第1項  
 の規定による特許出願)  
 昭和49年3月8日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

毛髪処理剤

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数・・・2

3. 発 明 者

住所 フランス国・モンフェルメール・アブニュ、  
ダニエル・ペルリジェ、197

氏 名 ビエール・ボル 外2名

4. 特許出願人

住所 フランス国・パリ市、8・リュ・ロイアル、14

名 称 ロリアル

国 籍 フ ラ ン ス 国

5. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目2番9号  
三井物産館内 電話 (591) 0261番

(2400) 氏 名 金 丸 義 男 外4名



## 明 細 書

1. 発明の名称

毛髪処理剤

2. 特許請求の範囲

(1) 約10.5～13のpHを有しかつアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の少くとも一種を水性媒体中に含有することを特徴とする毛髪処理剤。

(2) 約10.5～13のpHを有しかつアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の少くとも一種および酸化還元剤という点で中性の無機又は有機電解質、システンのS-S結合に対し限定された加水分解作用を示す還元剤およびカチオン性表面活性剤からなる群から選ばれたランテオニン化活性剤の少くとも一種を水性媒体中に含有することを特徴とする毛髪処理剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は毛髪、特に生きている毛髪の品質を改善しかつ毛髪の性質を変性する方法に用いる処理剤に関する。

角質構造繊維を処理してシステンの少くとも1部をランテオニンに変換することは既知である。

この処理は羊毛に対し既知の方法で実施されているが、生きている毛髪に耐してそれをそのまま適用することはできない。

本発明者らは以下に述べるごとき処理剤を使用して毛髪中のシステンの相当部分をランテオニンに変換させることにより毛髪の性質を著しく改善し整髪性を向上せしめることができることを認めた。

従つて本発明によれば、約12.5～13のpHを有しかつアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の少くとも一種を水性媒体中に含有することを特徴とする毛髪処理剤が提供される。

更に本発明によれば約10.5～13のpHを有しかつアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の少くとも一種および酸化還元剤という点で中性の無機又は有機電解質、システンのS-S結合に対し限定された加水分解作用を示す還元剤およびカチオン性表面活性剤からなる群から選ば

れたランテオニン化活性剤の少なくとも一種を水性媒体中に含有することを特徴とする毛髪処理剤が提供される。

ランテオニン化と呼ばれる前述の変換を行わせた毛髪は普通の毛髪とは異つた組成と構造を有し、興味のある新しい性質を有している。

この性質のためにランテオニン化した毛髪は濡れた時に大きな弾力性を示す。

この性質はランテオニン化した毛髪を例えばシャンプーで洗淨した後等の濡れた状態で櫛を入れるような時に特に明瞭に認められる。またランテオニン化した毛髪は切断に対しランテオニン化しない毛髪よりはるかに強く、かつこのような操作中に切断される毛髪の数はランテオニン化しない毛髪に比べると明らかに少量である。

例えば約70%のシステンを本発明の処理剤を用いてランテオニンに変換した場合に、濡れた状態で切断された毛髪の本数は通常の毛髪の場合に切断される数の半分以上である。

他方、ランテオニン化した毛髪はセットした場

合に明らかに向上した持続性を示す。

例えば予めランテオニン化した毛髪をセットしこれと本発明の処理剤による処理を行なわない毛髪をセットした場合とを比較すると、セットの持続性は約50~70%という通常の相対湿度の大気中ではるかに良好であることが認められる。

かかる性質はシステンがランテオニンに変換される割合が高い程顕著になる。

ランテオニン化した毛髪の有するかかる特性から、普通の相対湿度の大気中ではこの毛髪をセットした場合、処理しない毛髪よりも元の形状に戻るのに長時間を要する。

また本発明の処理剤を用いてランテオニン化した毛髪は、処理しない毛髪に比べて他の毛髪処理剤に対し浸透性が著しく高いということが認められる。

かかる浸透性の向上によつて一般に全ての毛髪処理、特に染色操作を容易にすることができ、直接染色又は酸化染色および脱色操作を容易に行うことができる。このために処理しない毛髪に比べ

て染色や脱色をより容易かつ迅速に行い得ると共に、着色強度も改善される。またランテオニン化した毛髪を、毛髪に柔軟性と光沢を与える目的を有する従来の整髪剤で処理した場合、ランテオニン化しない毛髪に同様の処理を行なつたものと比べるとより良好な結果が得れる。

またシステンの相当部分をランテオニンに変換せしめた毛髪は、本発明の処理剤による処理を行なわない毛髪に比べてアルカリ性溶液への溶解度が低いことが認められた。アルカリ溶液への溶解度とは1/4%の苛性ソーダ溶液中で65°Cの温度に保持した場合の重量損失を意味する。

毛髪のランテオニン化は、毛髪が生きている期間中、保持される不可逆の性質を有することに注目しなければならない。この性質はセットの持続性において著しく、以後のセットを行う場合にも同様の性質が保持されておりしかもセットを何ら補助剤を用いることなく水だけを使用しても行い得る。

本発明の毛髪処理剤を用いる毛髪の処理法につ

いて以下に詳述する。

毛髪を処理中何等伸張させない場合には、毛髪の整髪性を著しく改善するためには、約25~70%好ましくは35~70%のシステンをランテオニンに変換せしめる必要がある。

水性媒体中に約10.5~13のpHを示す組成物(薬剤)を含有する本発明の処理剤を用いて、所望のランテオニン化度を得るのに十分な時間毛髪を潤滑状態に保持することにより上記したごとき結果を得ることができる。

上述の方法を実施するためのpH 10.5~13を示す組成物(薬剤)としては、特に所望のpHを得ることができる濃度で使用されるアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物を基剤とする組成物が挙げられる。

本発明の処理剤を何等伸張していない生きている毛髪の処理に適用する場合に、処理時間が余り長くないように充分高い温度で上述の方法を実施することが有利であるが、その温度はドライヤーをかぶせた時に我慢のできるような温度す

すなわち50°以下でなければならぬ。

処理温度は25~50°の間であることが好ましい。

ランテオニン化度などの程度にするかによつて定まる処理時間は処理条件、特に用いる薬剤と温度により変化するがこの点については以下に詳述する。

すなわち処理時間は理論的には数分から数時間の範囲で変化するが、實際上の理由から本発明の処理剤を用いる場合の特徴として、約10分以上約60分以下の範囲の処理時間が採用される。

処理剤として単なるアルカリ塩基水溶液を用いる場合に適当なランテオニン化度を得ようとするときは、ゲルやクリームの状態の処理剤の場合より非常に長時間処理を行わなければならない。

勿論、処理後毛髪をよく洗浄する必要がある。

本発明の処理剤による処理から得られるランテオニン化度(つまりランテオニンに変換されたシステンの百分率)は処理の方法が変わることにより変化する。

テオニン化を高めることは好ましくなく、それ以上にランテオニン化を行うときはランテオニン化度は上昇せず毛髪が損傷を受ける。

逆に、以前の毛髪処理により損傷を受けている毛髪すなわちシステンの相対的割合が少くとも通常の含有量の10~12%以下になつてゐる毛髪を処理しなければならない場合には、ランテオニン化度はできるだけ低くすることが好ましい。

このためには処理時間を短縮したり、温度を低下させたりあるいは処理剤のpHを低くすることが望ましい。例えばpH 10.5~12の処理剤を温度25ないし30°~50°で5分から20~30分使用する。

本発明の第1の毛髪処理剤すなわち12.5~18のpHを示すアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物を基剤とする組成物を水性媒体中に含有する処理剤を使用する場合に40~50°の温度において所望のランテオニン化度を得るのに充分な時間すなわち10~60分間毛髪を処理する。

すなわちランテオニン化度は本発明の処理剤のpHが高い程高くなる。

又温度が高くなるとランテオニン化度も高くなる。

又処理時間が長くなるとランテオニン化度は高くなる。

これらの種々のファクターの影響については後に具体的実施例において説明する。

本発明のアルカリ性処理剤を乾燥毛髪に適用する場合、ランテオニン化度は一般に同一条件下では、予め潤滑させた毛髪に同一の処理剤を使用した場合に比べて高くなる。従つて乾燥毛髪に処理剤を用いることができるような場合に、処理剤のpHを低下させたり、温度を低下させたり、あるいは処理時間を短縮する等のことを行つて毛髪の処理を行うことができる。

本発明の処理剤を使用する場合、自然の毛髪すなわち以前にパーマメント処理や脱色処理を行つていないような毛髪に対し最適な結果を与えると考えられる70%のランテオニン化度以上にラン

この処理時間は処理剤がアルカリ塩の単なる水溶液である場合には一般に20~60分である。

処理時間中毛髪を潤滑した状態に保持するためには、例えば蒸発によつて水が失われるのを防止する不透水性ボンネットで毛髪を蔽う。

pH 約12.5~18を示す組成物としての水酸化物の種類は本発明の処理剤による処理に重大な影響を与えるものではない。例えば次のような水酸化物を用いることができる;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , 又はそれ等の混合物。しかしながら本発明で使用される水酸化物はこれらに限定的されるものではない。処理剤中におけるアルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物もしくはそれ等の混合物のモル濃度は、処理剤の所望のpH値により定まるが、その値は12.5~18の範囲でなければならない。

本発明の第1の処理剤を用いて約40°で処理を行う場合には、処理時間は一般に20~60分程度であるが、処理剤がアルカリ塩の単なる水溶液である場合には処理は少くとも約40分進行必

要がある。

本発明の第1の処理剤を用いて約50℃で処理を行う場合には、処理時間は一般に10～60分（水溶液の場合には30～60分）程度である。

温度並びに処理時間の影響をより具体的に示すために毛髪を0.1Mの苛性ソーダ（pH = 13）で処理した場合に得られる結果を下表に示す。

温 度 ℃	時 間 分	ランテオニン化度%
40	40	25
	60	29
50	20	27
	33	40
	60	51

本発明の第2の処理剤は第1の処理剤と同様にアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物を基剤とする組成物を含有するが、その他に更に処理時間、温度および（または）pH を低下させるような特殊な物質を含有する。

これらの物質は「ランテオニン化活性剤」と呼

酸化還元剤という点から中性の電解質としては、例えば塩化ナトリウムまたは臭化リチウムのごときアルカリ金属ハロゲン化物あるいは塩化カルシウムのごときアルカリ土類金属ハロゲン化物あるいはナトリウム、カリウムまたはカルシウムの硫酸塩のごときアルカリ金属またはアルカリ土類金属の硫酸塩等の無機電解質を挙げることができる。

これらの電解質は1g当り5モル以下の濃度で用いることが好ましい。

酸化還元剤という点から中性の電解質としては、グアニジンの炭酸塩のごとき有機電解質も用いられ、1g当り1モル以下の濃度で使用する事が好ましい。

システンのS-S結合に対し限定された加水分解作用を有する還元剤としては、例えば1g当り3.10<sup>-2</sup>モル以下の濃度で使用するアルカリ金属またはアルカリ土類金属硫化物または1g当り10<sup>-3</sup>～10<sup>-1</sup>モル以下の濃度で使用するアルカリ金属またはアルカリ土類金属亜硫酸塩が挙げられる。

ばれる。

この第2の処理剤、すなわち第1の処理剤と同様の約10.5～13のpHを示すアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物を基剤とする組成物とランテオニン化活性剤とを水性媒体中に含有する処理剤を使用する場合には30～50℃の温度で所望のランテオニン化度を得るのに充分な時間すなわち10～60分間毛髪を処理する。

この処理剤は前述の水酸化物以外に、システンのS-S結合に対し限定された加水分解作用を有する還元剤、および酸化還元剤という点から中性の電解質およびカチオン性表面活性剤からなる群から選ばれたランテオニン化活性剤を含有している。

本発明の第2の処理剤において使用し得るアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物としては特にCa(OH)<sub>2</sub>、LiOH、NaOH、KOHまたはこれ等の混合物を挙げることができる。これらの水酸化物の濃度は所望のpHによつて定まるがこのpH値は10.5～13の範囲でなければならない。

カチオン性表面活性剤からなる活性剤としては、例えば1g当り3.10<sup>-2</sup>モル以下の濃度で使用するプロムセチルトリメチルアンモニウム（Octavlonの商品名で市販されている）、あるいは1g当り10<sup>-1</sup>モル以下の濃度で使用するHyamine 20Xの商品名で市販されている第4級アンモニウム水酸化物が用いられる。

本発明の第2の処理剤を用いる処理法によれば毛髪の処理は加熱しないですなわち実際上25～40℃で行うこともできたが40～50℃に加熱しながら行うこともできることに注目すべきである。後者の場合には水分の損失を完全に防ぐために不透水性ポンネットを毛髪にかぶせドライヤーによつて加熱を行う。

本発明の第2の処理剤による処理における操作条件は、実施しようとする程度により変化するが、以下においてこの点について詳述する。

25～40℃の温度で行う場合には処理時間は一般に30～60分程度である。

また40～50℃の温度で行う場合には処理時

間は通常10～60分程度である。

処理温度および時間ならびにランテオニン化活性剤の存在する場合のこれらの活性剤の影響について更に詳細に説明するため、pHが12.8～10.5の間になるように0.1～3.8モルの濃度で使用したLiBr溶液を添加した、0.1Mの苛性ソーダ溶液で毛髪を処理した時に得られる結果を以下の表に要約して示す。

温度 °C	時間分	ランテオニン化度				
		pH 10.5	pH 11	pH 11.5	pH 12	pH 12.8
25	40					27
	50				25	
	60	29			35	38
40	30		25		25	28
	50	25				
	60	30			45	48
50	10	35	36	36		37
	20		50			45
	30	47				
	60	53	65	55		55

て処理が行われる。

この伸長処理は毛髪をカールクリップまたはセツトロールの周囲に巻付け、あるいは毛髪に縮れ取りすなわちくしによる平滑化操作を施すことにより行われる。

処理中髪を湿った状態に保つには例えば水分損失を防ぐ不透気性ボンネットで髪を覆い、あるいは毛髪束が巻付けられたカールクリップを薄いアルミ箔で包む。

本発明の第一の処理剤を用いて、伸長させた毛髪の処理を行う場合には、毛髪に機械的変形による伸長を行いつつ前記第1の処理剤により毛髪を約30°ないし120°において処理し、これを所望のランテオニン化率を得るに充分な時間すなわち5～60分間継続する。

処理剤組成物が塩基の単なる水溶液である場合には、組成物がゲルまたはクリーム状である場合に比し同一のランテオニン化率を得るのにより長時間を要する。

この方法を特定温度において実施する場合、こ

本発明の前記処理剤は機械的変形により伸張させた毛髪にランテオニン化処理を施す場合にも使用し得る。この機械的変形は縦方向伸長（たとえばくしによる縮れ除去）でもよくあるいはカールクリップまたはセツトロール周囲に巻付ける方法でもよい。

毛髪が上記処理中に機械的変形による伸長処理を施される場合には、毛髪の整髪性を改善するためにはシステンの約10～50%好ましくは15～50%をランテオニンに変換することが必要である。

本発明の処理剤を用いてかかる結果を得るためには毛髪に機械的変形による伸長を施しつつ前記のpH値約10.5～13の処理剤組成物を用いて所望のランテオニン化率を得るのに必要な期間処理を行い、かつ全処理期間にわたり毛髪を湿った状態に維持する。

本発明の処理剤を用いて上記の処理を行う場合には一般に湿った状態で1～3%好ましくは1～2%程度の機械的変形伸長を施された毛髪に対し

の温度に達するため加熱が必要ならば加熱カールクリップに毛髪を巻付けて上述のごとく機械的変形による伸長を与え実用上50～120°Cの温度とすることが出来る。

しかしながら30～50°Cで処理を行いたい場合には毛髪を必要に応じ例えば加熱ヘルメットにより熱風で所望温度迄加熱するだけでよい。この場合には毛髪への機械的張力の付与はセツトロールまたは通常の（非加熱型）カールクリップに毛髪を巻付けるか、あるいは縮れ取りの場合にはくしにより毛髪を機械的にくしけずることにより行われる。

本発明の第一の処理剤を使用する上記処理方法の処理条件を希望処理温度の相関関係について以下に詳述する。

処理を30～50°C（好ましくは40～50°C）で行う場合には処理時間は20～60分程度でなければならぬ。但し組成物が温度の単なる水溶液である場合には処理時間は少くとも30～40分でなければならぬ。

処理を $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ で行う場合には処理時間は $10 \sim 50$ 分程度でなければならない。

処理を $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で行う場合には処理時間は $5 \sim 20$ 分程度でなければならない。

温度と処理時間の関係をより詳細に示すため、湿つた毛髪の約2分の伸長に相当する張力と毛髪に与えつつ $0.1 \text{ M}$ 苛性ソーダ溶液 ( $\text{pH} = 13$ ) で処理した場合の結果を以下に示す。

この結果を下表に要約する。

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (分)	ランデオニン化率 (%)
40	30	13
	60	22
60	10	12
	40	40
80	10	23.5
	20	50
120	10	36

また本発明の第二の処理剤を使用して伸張させた毛髪を処理する場合には毛髪に機械的に伸長を与

と所望処理温度との関係は下記の通りである。

$30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ で処理を行う場合、処理時間は $15 \sim 60$ 分程度でなければならない。

$50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ で処理を行う場合、処理時間は $5 \sim 10$ 分から $40$ 分の範囲でなければならない。

$80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で処理を行う場合、処理時間は $5 \sim 20$ 分の範囲でなければならない。

処理の温度および時間の影響ならびにランデオニン化活性剤の作用を示すため $0.2 \text{ M}$ 苛性ソーダ溶液に種々の量の臭化リチウムを添加して毛髪を処理した結果を下記に示す。臭化リチウムの濃度は $0.1 \text{ M} \sim 3.5 \text{ M}$ の範囲で変化しこれに伴つて $\text{pH}$ 値は $11.5$ から $10.5$ に低下し、また毛髪には湿時約2分の伸長に相当する機械的張力が付与された。

えつつ $30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において前記第二の処理剤により毛髪を所望のランデオニン化率を得るに充分な時間処理する。この時間は約 $5 \sim 60$ 分間である。

本発明の第二の処理剤を上記方法に使用する場合、処理温度に応じて種々の態様で毛髪処理を実施しうる。

$50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ における処理の場合、前述のごとく毛髪を加熱カールクリップに巻付け機械的変形による伸長を行いうる。

$30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ における処理の場合、必要ならば例えば加熱ヘルメント下において熱風により所望温度迄加熱することができる。

また $30^{\circ}$ および $35 \sim 40^{\circ}\text{C}$ の間の範囲においては実質上加熱なしに処理を行いうる。

後二者の場合毛髪に所要の機械的張力を与えるためには毛髪をセントロールまたはカールクリップに巻付け、あるいは縮れ取りの場合にはくしにより機械的にくしけずればよい。

本発明の第二の処理剤を用いる場合の処理条件

結果を下表に要約する；

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (分)	ランデオニン化率 (%)			
		$\text{pH } 10.5$	$\text{pH } 11$	$\text{pH } 12$	$\text{pH } 12.5$
40	20		13	15	18
	40	10			
	60	24		30	34
60	10	15		18	23
	30	35			
	40			35	45
80	10	45		35	36
	20	50		42	45
120	10				50

本発明の毛髪処理剤は、毛髪上に自然にこの処理剤が附着保持されるに充分な張力を持つたゲル又はクリームのものであることが望ましい。これによつて本発明の処理剤により毛髪を処理するのに必要とされる水相が大量に蒸発することを防ぐことができる。実際に本発明の処理剤により処理を行う場合には毛髪は処理を行う間湿つた状態に保

持することが必要とされる。

更にクリーム又はゲルは活性物質を含有する水性相が毛髪に接触し毛髪に含浸されるものでなければならない。

本発明の処理剤を構成する乳化液は水中油型であることが好ましい。

本発明の処理剤はクリーム又はゲル中に通常配合される補助剤、特にポリオキエチレングリコール、ノニルフエノールポリエトキシエーテルの如き他のポリエーテル、オレイン酸の如き脂肪酸、オレイルアルコールの如き脂肪族アルコール、ヒドロキシエチルセルローズ等を含有している。

本発明によるシステンをランチオニンに変換せしめるアルカリ性処理剤は、アルコールが存在する場合に毛髪のアルカリ溶解度が増大するので、アルコールを含有しないかまたは極めて微量のアルコール（できれば10%以下）を含有しているものでなければならない。

本発明の処理剤を使用する毛髪の治療は、従来の処理法は本発明の処理剤を使用する処理とは異

つた条件で行なわれかつ実際には常にアルカリと酸化剤とを同時に用いるものであるから、パーマメント、酸化性着色又は脱色を行う場合に用いられる従来の毛髪処理法とは明らかに区別されるべきものである。

従来の方法の場合には、或る量のケラトシステン（ $K-S-S-K$ ）（ $K$ はケラチン分子を表す）は一時的にランチオニンに変化するが、生成直後のランチオニンは酸化剤（過酸化水素、過硫酸等）に極めて作用され易いので直ちに相当する酸化物 $K-SO-K$ および $K-SO_2-K$ が生成してしまうものである。

上記したごとく転化は不可逆的であり、尚記したごとく酸化剤を併用する従来の方法により処理される毛髪は塩酸加水分解の際には、後者は分解してシステン酸（ $KSO_2-$ ）を形成する。

これに対し毛髪を本発明の処理剤で処理する場合には、アルカリ剤および酸の両方に対し同時に安定な多量のランチオニンが得られる。

本発明の処理剤により処理される毛髪は塩酸で

加水分解した後のランチオニン収量が一定で正確な条件下では常に再現性を示す。

以下に本発明において問題とされるランチオニン化度を決定する方法について述べる。

#### ランチオニン化度の定義

ランチオニン化度は、処理中にランチオニン結合に変換された天然毛髪中に当初に含有されるシステニン結合のパーセントに等しい。

#### 毛髪のアナリシ

##### 原理

塩酸加水分解後スルホン酸型イオン交換樹脂のクロマトグラフィーにより種々のアミノ酸の分離を行ない、次にニンヒドリンにより比色分析し標準品と比較して定量を行なう。

##### 装置

Technicon TSM I型自動分析機

方法：Techniconの方法に従う

エリユーション緩衝液：クエン酸ソーダ

緩衝液1、 $pH3.25, 0.2N, Na^+, 0.1M$ の緩衝液、6%メタノール

" 2、 $pH3.15$ 、" " " "

緩衝液3、 $pH4.25$ 、" " " "

" 4、 $pH6.00, 0.37N$ 、" " " "

#### 操作法

正確に20mgの乾燥毛髪（120°Cで20分乾燥）を秤量する。

5mlの56Nの塩酸（共沸混合物）を用い、密封試験管中で加水分解する。攪拌しながら4時間120°Cの定温装置中に保持する。

管を開封し真空下35°Cで回転蒸発器で加水分解物を乾固する。残渣を10mlの蒸留水に乾固し再びこれを乾固する。10Nの塩酸を用い10mlのメスフラスコ中に定量的に移す。得られる液各0.1mlを2個の試料とする。

また各アミノ酸およびランチオニンを1ml当り25モル含む標準溶液0.05mlを2個の対象試料とする。

#### 計算

(1) 毛髪加水分解物および標準溶液に対するクロマトグラム上で得られる各アミノ酸のピークの面積 $S$ および $S_{st}$ を測定する。

(2) 各アミノ酸に対し次の計算をする。

$$K = \frac{0.01258 \times PM}{80t \times PE}$$

上式において

Kは100gの毛髪中に存在する各アミノ酸の量(%)を表わす。

PMは対象とするアミノ酸の分子量を表わす。

PEは毛髪の供与量(μ)を表わす。

(3) ランチオニン化度

変化していない通常の毛髪中に存在するシステインの量は16%である。

ランチオニン化度： $L = K \text{ランチオニン} \times 7.2$

本発明をより具体的に説明せるために以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1～17は毛髪を伸長させずに処理を行った実施例であり実施例18～28は毛髪を処理しつつ処理を行った実施例である。

以下の実施例に示す処理剤は下記の方法で毛髪に適用される。

十分にすすぎ濯和をシャンプーを施したのち最後にロールまたはカールクリップ上で(水または水溶液により)通常のセットを行う。

実施例においては、得られたランチオニン化度とある場合にはパーマネントの耐久性について示してある。

ランチオニン化度は前述した方法により決定される。

セットの保持性の改良度は次のような方法で測定される。

セットの保持性の改良度の測定

定義：浸潤させてからヘヤーカラーにかけて乾燥し処理した毛髪の束の保持性の改良度は、一定の相対湿度(65%)の雰囲気中で2時間22.0°で目直して伸張させてこれを自然の毛髪の束と比較する。

測定方法

装置

均一化させるための小さい換気扇を備え、蓋をした開口部を有するプラスチック製箱(33x

処理方法

1) 毛髪を伸長させない場合

本発明による処理剤(ゲル又はクリーム)をブラシで毛髪に付着させる。各毛髪の束は別々に根本から先端まで処理する。

毛髪全部に十分塗布した後に加熱する間水の蒸発を完全に防ぐためにプラスチックのボンネットをかぶる(ランチオニンの生成はクラトンスチンの加水分解であるから)。処理方法により決まる一定の時間の間ドライヤーにより加熱する。

つぎに充分洗滌しシャンプーを少量施す。

通常の方法で水又は他の水溶液でパーマネントをかける。

2) 毛髪を伸長させる場合

湿った毛髪束をロールまたはカールクリップに巻付け、ついで本発明のゲルまたはクリームをブラシにより各クリップ上の毛髪束に別々に塗布する。毛髪束は蒸発を防ぐため、たとえばプラスチックボンネットにより保護される。所望の処理に必要な時間接触を継続する。

45x30cm)。

65%の一定の相対湿度は亜硝酸ソーダの飽和溶液を用いて得る。

操作法

有効長約240cmの毛髪束800μを蒸留水240μを含有するビーカー中に浸して浸潤させ、つぎに2cmの直径のヘヤーカラーに巻きつける。乾燥は60°の恒通槽中で2時間行う。

室温まで冷却してから毛髪束をヘヤーカラーから解放し、小型のクリップで測定容器の内部に吊り下げる。

ミリメートル単位の目盛を有する硬質紙片の前で伸張して来る毛髪の先端を見ながら伸びを追跡する。各測定は対照とする毛髪束(処理しない自然のまつの毛髪)と比較しながら行なわれる。

読みは2時間30分間の間5分毎に行い、最後の読みを1.6時間後に行なう。

計算

セット保持性の改善は次の式で与えられる。



ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ..... 4

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ..... 1.5亜硫酸ソーダ (  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ) ..... 0.62

水 ..... 全体が100gとなる量

ゲルの pH : 12.3

処理条件 温度: 35°C

時間: 40分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪に適用): 2.5%

## 実施例 3

組成: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ..... 4

苛性ソーダ (  $\text{NaOH}$  ) ..... 4

水 ..... 全体が100gとなる量

ゲルの pH : 12.7

処理条件 温度: 40°C

時間: 30分

ランタオニン化度 (湿潤毛髪に適用): 56.5%

セツト保持性の改善 : +6.5%

$$T = \frac{L_2 - L_1}{L_1 - L_0} \times 100$$

 $L_2$  は2時間の伸張後の対照毛髪の長さ $L_1$  は2時間の伸張後の処理毛髪の長さ $L_0$  は最初の毛髪の長さ (約240mm)

## 実施例 1

組成: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ..... 4

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ..... 2臭化リチウム (  $\text{LiBr}$  ) ..... 26

水 ..... 全体が100gとなる量

ゲルの pH : 11

処理条件 温度: 35°C

時間: 60分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪に適用): 2.9%

セツト保持性の改善 : +3.3%

## 実施例 2

組成: ゲル

## 実施例 4

処理剤の形式: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ..... 4

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ..... 2

水 ..... 全体で100gとなる量

ゲルの pH : 12.6

処理条件 温度: 40°C

時間: 20分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪) : 2.6%

## 実施例 5

組成: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ..... 4

酸化ストロンチウム、60% (  $\text{SrO}$  )

..... 0.36

苛性ソーダ (  $\text{NaOH}$  ) ..... 1.6

水 ..... 全体で100gとなる量

ゲルの pH : 12.8

処理条件 1) 温度: 40°C

時間: 35分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪) : 2.6%

2) 温度: 40°C

時間: 50分

ランタオニン化度 (湿潤毛髪) : 2.5%

## 実施例 6

組成: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ..... 4

苛性ソーダ (  $\text{NaOH}$  ) ..... 2臭化リチウム (  $\text{LiBr}$  ) ..... 3.9

水 ..... 全体が100gとなる量

ゲルの pH : 12.3

処理条件 温度: 40°C

時間: 45分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪): 44.5%

## 実施例 7

組成: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ..... 4

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ..... 2  
 臭化リチウム (  $\text{LiBr}$  ) ..... 34.8  
 水 ..... 全体が 100g となる量

ゲルの pH : 10.5

処理条件 温度 :  $45^\circ\text{C}$   
 時間 : 15分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪) : 37%  
セツト保持性の改善 : +40%

#### 実施例 8

組 成 : クリーム  
 ラウリン酸カリウム、40% ..... 5.2  
 水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ..... 1  
 臭化リチウム (  $\text{LiBr}$  ) ..... 2.6  
 水 ..... 全体が 100g となる量

クリームの pH : 11

処理条件 温度 :  $45^\circ\text{C}$   
 時間 : 15分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪) : 38%

#### 実施例 9

組 成 : ゲル

ランタオニン化度 (乾燥毛髪) : 42.5%  
セツト保持性の改善 : +38%

#### 実施例 10

組 成 : ゲル

ヒドロキシエチルセルロース  
 WP4400 ..... 4  
 水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ..... 2  
 臭化リチウム (  $\text{LiBr}$  ) ..... 2.6  
 水 ..... 全体が 100g となる量

ゲルの pH : 11

処理条件 温度 :  $45^\circ\text{C}$   
 時間 : 20分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪) : 52.5%  
セツト保持性の改善 : +50%

#### 実施例 11

組 成 : クリーム

ヒドロキシエチルセルロース  
 WP 4400 ..... 4  
 水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ..... 2  
 硫酸カルシウム (  $\text{CaSO}_4$  ) ..... 10.2

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ..... 4

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ..... 2

塩化ナトリウム (  $\text{NaCl}$  ) ..... 17.5

水 ..... 全体が 100g となる量

ゲルの pH : 11.7

処理条件 温度 :  $45^\circ\text{C}$   
 時間 : 15分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪) : 35%  
セツト保持性の改善 : +27%

#### 実施例 12

組 成 : ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP4400 ..... 4

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ..... 2

硫酸カリウム (  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ) ..... 17.4

水 ..... 全体が 100g となる量

ゲルの pH : 12.7

処理条件 温度 :  $45^\circ\text{C}$   
 時間 : 15分

水 ..... 全体が 100g となる量

クリームの pH : 12.4

処理条件 温度 :  $50^\circ\text{C}$   
 時間 : 10分

ランタオニン化度 (乾燥毛髪) : 28%  
セツト保持性の改善 : +18%

#### 実施例 13

組 成 : ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ..... 4

苛性ソーダ (  $\text{NaOH}$  ) ..... 2.4

水 ..... 全体が 100g となる量

ゲルの pH : 12.8

処理条件 温度 :  $50^\circ\text{C}$   
 時間 : 30分

ランタオニン化度 (湿潤毛髪) : 48%  
セツト保持性の改善 : +51%

#### 実施例 14

組 成 : ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ----- \*

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ----- 3

Cetavlon ----- 10

水 ----- 全体が100gとなる量

ゲルの pH : 12.4処理条件 温度: 50°C

時間: 35分

ランテオニン化度 (乾燥毛髪) : 30%実施例 15組成: クリーム

ノニルフエノールポリエトキシ

エーテル ( n = 4 ) ----- 12

ノニルフエノールポリエトキシ

エーテル ( n = 8 ) ----- 10

オレイン酸 ----- 3

トリエタノールアミン ----- 7

オレイルアルコール ----- 8

エタノール ----- 10

生石灰 (  $\text{CaO}$  ) ----- 12.5

水 ----- 全体が100gとなる量

グアニジン炭酸塩 ----- 18

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ----- 2

水 ----- 全体が100gとなる量

ゲルの pH : 12.7処理条件 温度: 50°C

時間: 50分

ランテオニン化度 (乾燥毛髪) : 58%ランテオニン化度 (湿潤毛髪) : 44%クリームの pH : 12.7処理条件 温度: 50°C

時間: 40分

ランテオニン化度 (湿潤毛髪) : 44%実施例 16組成: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WP 4400 ----- \*

苛性ソーダ (  $\text{NaOH}$  ) ----- 2臭化リチウム (  $\text{LiBr}$  ) ----- 26

Cetavlon ----- 5

水 ----- 全体が100gとなる量

ゲルの pH : 11.2処理条件 温度: 50°C

時間: 50分

ランテオニン化度 (湿潤毛髪) : 43%実施例 17組成: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース

WF 4400 ----- \*

実施例 18組成: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース wp 4400 ----- 2

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ----- 4硫酸カリウム (  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ) ----- 17.4

水 ----- 全体が100gとなる量

ゲル pH 値 ----- 12.7処理: 温度 ----- 40°C時間 ----- 25分湿毛髪に対するランテオニン化率 ----- 18%実施例 19組成: ゲル

ヒドロキシエチルセルロース wp 4400 ----- 4

水和リチン (  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ) ----- 2塩化ナトリウム (  $\text{NaCl}$  ) ----- 17.5

水 ----- 全体が100gとなる量

ゲル pH 値 ----- 11.7処理: 温度 ----- 40°C時間 ----- 30分乾毛髪に対するランテオニン化率 ----- 48%

セツト保持力の改善 + 2.8%

実施例 20組成：ゲル

ヒドロキシエチルセルロース Wp4400 4  
 水和リチン ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 1.5  
 亜硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 0.62  
 水 全体が100gとなる量

ゲル pH 値 12.3

処理：温度 40℃

時間 40分

湿毛髪に対するランテオニン化率 20%

実施例 21組成：ゲル

ヒドロキシエチルセルロース Wp4400 4  
 水和リチン ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 2  
 臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ ) 2.6  
 水 全体が100gとなる量

ゲル pH 値 1.1

処理：温度 40℃

時間 15分

エタノール 10

生石灰 ( $\text{CaO}$ ) 12.5

水 全体が100gとなる量

クリーム pH 値 12.7

処理：温度 60℃

時間 20分

乾毛髪に対するランテオニン化率 44%

セツト保持性の改善 + 5.0%

湿毛髪に対するランテオニン化率 23%

セツト保持性の改善 + 2.7%

実施例 22組成：ゲル

ヒドロキシエチルセルロース Wp4400 4  
 苛性ソーダ ( $\text{NaOH}$ ) 2  
 臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ ) 8.7  
 水 全体が100gとなる量

ゲル pH 値 12.1

処理：温度 60℃

時間 20分

湿毛髪に対するランテオニン化率 49%

乾毛髪に対するランテオニン化率 35%

セツト保持性の改善 + 4.3%

湿毛髪に対するランテオニン化率 20%

セツト保持性の改善 + 1.9%

実施例 22組成：ゲル

ヒドロキシエチルセルロース Wp4400 4  
 苛性ソーダ ( $\text{NaOH}$ ) 1  
 水 全体が100gとなる量  
 ゲル pH 値 12.6

処理：温度 50℃

時間 30分

湿毛髪に対するランテオニン化率 19%

実施例 23組成：クリーム

ノニルフエニルポリエトキシエーテル ( $n=4$ ) 12  
 ノニルフエニルポリエトキシエーテル ( $n=8$ ) 10

オレイン酸 3

トリエタノールアミン 7

オレイルアルコール 8

実施例 24組成：ゲル

ヒドロキシエチルセルロース Wp4400 4  
 水和リチン ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 2  
 セタグロン 10  
 水 全体が100gとなる量

ゲル pH 値 12.6

処理：温度 60℃

時間 30分

乾毛髪に対するランテオニン化率 4.2%

## 湿毛髪に対するランチオニン化率

28%

## 実施例 26

## 組成：ゲル

ヒドロキシエチルセルロースwp4400	4
苛性ソーダ (NaOH)	1.6
硫化ストロンチウム (SrS) 60%	0.36
水	全体が100%となる量

ゲル pH 値 12.8

処理：温度 70℃

時間 15分

## 湿毛髪に対するランチオニン化率

22%

## 実施例 27

## 組成：ゲル

ヒドロキシエチルセルロースwp4400	4
水和リチン (LiOH·H <sub>2</sub> O)	2
臭化リチウム (LiBr)	34.8
水	全体が100%となる量

ゲル pH 値 10.5

処理：温度 80℃

時間 10分

## 湿毛髪に対するランチオニン化率

18%

## 実施例 28

## 組成：ゲル

ヒドロキシエチルセルロースwp4400	4
水和リチン (LiOH·H <sub>2</sub> O)	12.5
炭酸グアニジン	18
水	全体が100%となる量

ゲル pH 値 12.6

処理：温度 80℃

時間 15分

## 湿毛髪に対するランチオニン化率

21.5%

本発明第1の発明の実施の態様を要約すれば下記の通りである。

処理剤は水酸化カルシウム、水酸化リチウム、苛性ソーダ、苛性カリからなる群から選ばれた水酸化物を少なくとも1種含有すること。

また本発明の第2の発明の実施の態様を要約すればつぎのとおりである。

(1) 酸化還元剤という点から中性の電解質とし

てアルカリ金属ハロゲン化物又はアルカリ土類金属ハロゲン化物のごとき無機電解質を用いること。

(2) 酸化還元剤という点から中性の電解質として、グアニジン炭素塩を、好ましくは1%当り1モル以下の濃度で用いること。

(3) ケラチンのS-S結合に対し限定し加水分解作用を有する還元剤として、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硫化物を1%当り $3 \cdot 10^{-2}$ モル以下の濃度で用いるが、もしくはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の亜硫酸塩を1%当り $10^{-3} \sim 10^{-5}$ の濃度で用いること。

(4) カチオン性表面活性剤として、セチルトリメチルアンモニウム臭化物を1%当り $3 \cdot 10^{-2}$ モル以下の濃度で用いるか、又は第4級アンモニウム水酸化物を1%当り $10^{-1}$ モル以下の濃度で用いること。

(5) 処理剤はゲル又はクリーム形で用いること。

尚本発明はつぎの方法を包含する。

毛髪の含有しているシスチンを、処理中毛髪を

何等伸張することなしに、その約25%~70%好ましくは35%~70%をランチオニンに変換することを特徴とする生きている状態の毛髪の整髪性を改善し性質を安定する方法。

上記の方法の実施の態様を要約すればつぎの通りである。

(1) ランチオニン化すべき毛髪が損なわれシスチンの相対含有量が普通の含有量の少くとも10%に満たない場合には、ランチオニン化度をできるだけ低下させるようにすること。

(2) 毛髪を約10.5~13のpHを示す組成物を用いて水性媒体中で処理し、処理状態のまま約25~50℃の温度において、所望のランチオニン化度を得るに充分な時間、すなわち10~60分間保持すること。

(3) pH 12.5~13を有する、アルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物を基剤とする組成物を用い、40~50℃の温度で約10~60分間水性媒体中で毛髪を処理すること。

(4) 約40℃で20~60分間操作を行うこと。

(5) 約30℃で約10～60分操作すること。

(6) 約10.5～13のpHを有する、アルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物と、酸化還元剤という点から中性の電解質、シスチンのS-S結合に限定した加水分解作用を持つ還元剤およびカチオン性表面活性剤からなる群から選ばれたランチオニン化活性剤とを基剤とする組成物を用い、水性媒体中で温度約25～50℃において所望のランチオニン化度を得るに充分な時間毛髪を処理すること。

(7) 第(6)項記載の処理は25～40℃の温度で30～60分間行うこと。

(8) 第(6)項記載の処理は40～50℃の温度で、10～60分間行うこと。

(9) 酸化還元剤という点から見て中性の電解質として、塩化ナトリウムや臭化リチウムの如きヘロゲン化アルカリ、塩化カルシウムのごときアルカリ類金属ヘロゲン化物、ナトリウム、カリウム又はカルシウムの硫酸塩のごときアルカリ金属又はアルカリ土類金属の硫酸塩のごとき無機電解質

を、好ましくは1ℓ当たり3モル以下の濃度で用いること。

(10) 酸化還元剤という点から中性の電解質として、グアニジンの炭酸塩のごとき有機電解質を、好ましくは1ℓ当たり1ℓ以下の濃度で用いること。

(11) シスチンのS-S結合に対し限定された加水分解作用を有する還元剤として、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硫化物を1ℓ当たり $3 \times 10^{-2}$ モル以下の濃度で用いるか、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の亜硫酸塩を1ℓ当たり $10^{-3}$ ～ $10^{-1}$ モル以下の濃度で用いること。

(12) カチオン性表面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムの臭化物を1ℓ当たり $3 \times 10^{-2}$ モル以下の濃度で用いるか、又は第4級アンモニウム水酸化物を1ℓ当たり $10^{-1}$ モル以下の濃度で用いること。

(13) 40～50℃位の温度で、処理剤を浸漬した毛髪をドライヤー加熱のごとき加熱処理にかけること。

(14) 浮化液、好ましくは水中油懸のものを含む

クリーム又はゲルの形の処理剤を用いること。

代理人 金 丸 義 男

代理人 朝 内 忠 夫

代理人 八 木 田 茂

代理人 浜 野 孝 雄

代理人 森 田 哲 二

## 6. 添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 優先権証明書	1 通
(5) 願 書 副 本	1 通

## 7. 前記以外の発明者、代理人

### (1) 発 明 者

住 所 フランス国、パリ市、リュ・ダムレモン、95  
氏 名 ジャン・クロード・アルノー  
住 所 フランス国、パリ市、リュ・ボーベナー・ジュ、64  
氏 名 グレゴワール・カロビシ

### (2) 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目2番9号  
三井物産館内

氏 名 朝 内 忠 夫

同 所 八 木 田 茂

同 所 浜 野 孝 雄

同 所 森 田 哲 二

優先権主張	出願番号
ルグゼンブルク 国 1973年 5 月 8 日	67178
国 年 月 日	
国 年 月 日	
国 年 月 日	

(2000円)

特 許

第 号  
(特許法第30条ただし書)  
の規定による特許出願  
優先権主張  
昭和 49 年 3 月 8 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

毛髪処理剤

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数・・・2

3. 発 明 者

住 所

フランス国、モンアエルノイル・アブニユ、  
ダニエル・ベルリジェ、197

氏 名

ビエール・ホル

外2名

4. 特許出願人

住 所

フランス国、パリ市、8、リュ・ロイアル、14

名 称

ロリアル

代表者

ロジェ・シャルル

国 籍

フ ラ ン ス 国

5. 代 理 人

住 所

〒105 東京都港区西新橋1丁目2番9号

三井物産館内 電話(591)0261番

(2400) 氏 名

金 丸 義 男 外4名

## 6. 添附書類の目録

- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書   | 1 通 |
| (2) 図 面     | 1 通 |
| (3) 委 任 状   | 1 通 |
| (4) 優先権証明書  | 1 通 |
| (5) 願 書 副 本 | 1 通 |

## 7. 前記以外の発明者、代理人

## (1) 発 明 者

住 所

フランス国、パリ市、リュ・ダムレモン、95

氏 名

ジャン・クロード・アルノ

住 所

フランス国、パリ市、リュ・ボーペナージュ、  
64

氏 名

グレゴワール・カロビシ

## (2) 代 理 人

住 所

東京都港区西新橋1丁目2番9号  
三井物産館内

氏 名

朝 内 忠 夫

同 所

八 木 田

茂

同 所

浜 野

孝

雄

同 所

森 田

哲

二

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ ~~BLACK BORDERS~~

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ ~~COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS~~

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**